

Rec'd PCT/PTO 17 DEC 2004

PCT/JP03/07751

日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE

14.07.03

#2

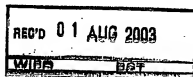
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月19日



出願番号

Application Number:

特願2002-178659

[ST.10/C]:

[JP2002-178659]

出願人

Applicant(s):

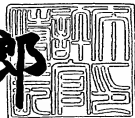
新日本製鐵株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048748

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 1024070  
 【提出日】 平成14年 6月19日  
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
 【国際特許分類】 C22C 38/16  
 【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
 開発本部内

【氏名】 宇佐見 明

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
 開発本部内

【氏名】 加藤 謙治

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100113918

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀松 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼、原油槽用鋼材、および、原油輸送用パイプ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、

C : 0.001~0.2%、

Si : 0.01~2.5%、

Mn : 0.1~2%、

P : 0.03%以下、

S : 0.02%以下、

Cu : 0.1~1%、

Mo : 0.01~0.1%、

を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項2】 Cuの含有量が、0.1~0.5質量%であることを特徴とする請求項1に記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項3】 Moの含有量が、0.03~0.07質量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項4】 Pの含有量が、0.015質量%以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項5】 Sの含有量が、0.01質量%以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項6】 Siの含有量が、0.2~0.8質量%であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項7】 前記鋼が、質量%で、さらに、

Ni: 0.1~1%、

Cr: 1%以下、

W: 0.1~1%、

Al: 0.005~0.3%、

の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項8】 前記鋼が、質量%で、さらに、

Sb: 0.01~0.3%、

Sn: 0.01~0.3%、

As: 0.01~0.3%、

Bi: 0.01~0.3%、

の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項9】 前記鋼が、質量%で、さらに、

Nb: 0.005~0.15%、

V: 0.005~0.15%、

Ti: 0.005~0.15%、

の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項10】 前記鋼が、質量%で、さらに、

Ca: 0.0002~0.01%、

Mg: 0.0002~0.01%、

REM: 0.0002~0.01%、

の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項11】 前記鋼が、質量%で、さらに、

B: 0.0002~0.0050%

を含有することを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶

液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食速度の遅い低合金鋼からなる原油油槽用鋼材。

【請求項13】 請求項1～11のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食速度の遅い低合金鋼からなる原油油槽用パイプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ケミカルプラントなどの鉄構設備、地上タンクなどの鋼製容器、船舶などの輸送機器の構造部材として用いる局部腐食の進展速度の遅い鋼に関する。より詳しくは、F、Cl、Brなどのハロゲンイオンを含む湿潤環境で生じる食孔状の局部腐食に対して、板厚方向の腐食進展速度すなわち、食孔の深さ方向の成長速度が遅い耐孔食性に優れた低合金鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】

F、Cl、Brなどのハロゲンイオンを1質量%以上含む濃厚ハロゲン溶液の湿潤環境で、炭素鋼や低合金鋼を使用すると、局部腐食様の腐食損傷が起こることが多い。目視で局部腐食様の腐食形態をとることが観察される箇所においては、周囲の腐食速度に対する食孔の進展速度は約3～10倍に達する。特にハロゲンイオンの濃度が高いほど、局部腐食が発生する傾向が強い。鋼構造物の場合、局部的に腐食が進行すると、その部分の荷重が増大して歪や変形などが生じ、破壊に至る可能性がある。また、ハロゲンイオンを含む液体を保存または輸送する槽やパイプでは、局部腐食は、液体の漏洩事故を招く。

【0003】

この腐食課題に対して、最も一般的な防食方法は、塗装による防食である。また、溶接構造用鋼に代えて、ハロゲン含有の湿潤環境において耐孔食性の優れたステンレス鋼（例えば、特開昭55-28371号公報）や、塗装や溶射による鋼構造物の防食方法（例えば、特開昭56-150468号公報、特開昭56-119784号公報）がある。

## 【0004】

低合金鋼では、この問題を直接解決すべくなされた技術は開発されていないが、ハロゲンイオンの一つである塩化物イオンを含んだ湿潤環境での腐食問題に対して、後述のようないくつかの技術が開発されている。自動車足回り用部材は、融雪塩の付着に伴って、塩化物イオンを含む湿潤腐食が生じる。この腐食課題に対して、耐孔あき性に優れた自動車足回り部材用の低合金鋼として、例えば、母材へのCu、Ni、Ti、およびPの添加により、該鋼材表面に磷酸塩による防食皮膜の生成を特徴とした技術（例えば、特開昭62-243738号公報）や、母材にP、Cuを単独または複合添加して、生成する錆層を非晶質化して緻密にして保護性を高めた技術（例えば、特開平2-22416号公報）がある。また、耐海水性を向上させた耐海水性低合金鋼も鉄鋼各社で開発され、市販されている（例えば、松島巖、耐食低合金鋼、p.117、地人書館、1995）。

## 【0005】

前述の塗装や溶射などで鋼構造物を防食する場合、施工コストがかかるという経済的な問題点に加えて、防食層の施工時のマイクロな欠陥や経年劣化で生じる欠陥を起点として局部腐食が不可避免的に発生し、進展するため、定期的な検査と補修が不可欠であるといった問題点がある。

## 【0006】

さらに、前述のステンレス鋼は、母材中のNi、Cr、Moなどの耐食元素添加量を増やすことにより、局部腐食の発生を抑制するという技術思想に基づいて開発されたものである。しかし、i) 耐局部腐食性を向上させるには、高合金化が必要であるため、溶接構造用鋼などに比べて遥かに高価であること、ii) 孔食やすきま腐食、局部腐食を発生しない限界のハロゲンイオン濃度、温度が存在するため、該限界値未満の濃度、温度での適用に限られること、iii) 一旦局部腐食が発生すると、その進展速度は数mm/年と速いこと、という種々の問題点が存在する。

## 【0007】

さらに、前述の自動車足回り用の耐孔あき性に優れた鋼や耐候性鋼の場合、使用環境が塩害環境といえども保護性のある緻密なさび層を形成するが、このよう

な優れた耐孔あき性が発現するのは、常時濡れているのではなく適度な乾湿繰り返しによって緻密で保護性のあるさび層がおのずと形成される環境に限られ、濡れ時間の長い使用環境や、常時湿潤になる環境では、その優れた耐孔あき性が発揮されないといった課題があった。

## 【0008】

さらに、前述の耐海水鋼の場合、平均的な板厚減少速度については、普通鋼よりも優れた結果を示す場合が多いものの、局部腐食の進展速度については、普通鋼よりも明らかに優れているとはいえないという問題点がある（松島巖、耐食低合金鋼、p.112、地人書館、1995）。

## 【0009】

それゆえ、タンクなど溶接構造用途では構造物の信頼性向上、寿命延長の観点から、全面腐食が発生しても局部腐食の進展速度が遅い低合金鋼の開発が待たれていた。例えば、最近、鋼構造物で局部腐食の解決が待たれている課題に、原油タンカー油槽底板で生じる局部腐食がある（社団法人日本造船研究協会、H12年度研究概要報告、SR242 原油タンカーの新形コロージョン挙動の研究）。原油タンカー油槽底板上には、原油中に含まれる大量の岩塩水が分離、滞留する。前記岩塩水の濃度は、原油の産出地および油井深度に依存するが、NaCl換算でおよそ1～60質量%の濃厚塩水である。油槽底板には板厚20mm程度の造船用の軟鋼または高張力鋼が用いられているが、油槽底板で生じる局部腐食の進展速度は2～4mm/年に達するため、定期的な補修を行っても孔食を見落とせば、5年程度で孔あきに至る危険性がある。この課題に対して、底板を防食ライニングする方法が提案されているにとどまり、鋼材自身の局部腐食抵抗性を高めた発明、研究は開示されていない。

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、濃厚ハロゲン溶液に接する鋼構造物の信頼性を飛躍的に向上させる低合金鋼、すなわち局部腐食の進展速度の遅い低合金鋼を提供するものである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決すべく、鋭意研究した結果、1質量%以上の濃厚ハロゲン溶液中に曝された鋼は、腐食生成物、スラッジ、灰などの付着物により鋼板表面は不均一な状態となり、優先的に地鉄が溶解するサイトが急速に形成・固定され、これらのサイトを起点に局部腐食が進展することを見出した。本発明者らは、前記知見に基づき、濃厚ハロゲン溶液のpH緩衝能力が極めて弱いため、地鉄が優先的に溶解するサイト付近では、溶出した鉄や合金イオンの加水分解によりpHが急激に2以下に低下し、これらのサイトを起点に局部腐食が発生するとの機構を提案した。

## 【0012】

さらに、本発明者らは、局部腐食進展速度に及ぼすCu及びMoの影響について、実験室で溶製した種々のCu添加量(0.1~0.5質量%)およびMo添加量(0.025~0.075質量%)のFe-Cu-Mo鋼を用いて検討を行った結果、以下の知見を得た。図1に、Fe-Cu-Mo鋼の局部腐食進展速度に及ぼすMo添加量の影響を示す。図1から、局部腐食進展速度は、0.05質量%Mo付近で極小値をとり、0.1質量%以上でMoの抑制効果が消失することから、Mo添加量としては、0.03~0.07%が最も好ましいことがわかる。

## 【0013】

図2に、Fe-Cu-Mo鋼の局部腐食進展速度に及ぼすCu添加量の影響を示す。図2から、Cu-Mo複合添加による局部腐食進展速度の顕著な抑制効果は、 $Cu \geq 0.1$ 質量%で認められ、0.5%でほぼ飽和していることがわかる。

## 【0014】

本発明は、前記知見にもとづき、上記課題を解決するためになされたものであり、その特徴は、1) Cuを0.1質量%以上含む鋼にMoを0.01~0.1質量%複合添加すると、局部腐食の進展速度が、普通鋼比で1/5以下に著しく低下すること、2) Cuを0.1質量%以上含む鋼にMoを0.1質量%を超えて添加すると、Moによる局部腐食の進展速度抑制効果は急激に消失すること、

3) Cuを0.1質量%以上含む鋼に、さらに、Moを0.2質量%以上添加すると、逆に局部腐食の進展速度を加速すること、4) Cuを0.1質量%以上含む鋼における最適なMo添加量は、0.03~0.07質量%であること、5) 過剰のP、Sの添加は局部腐食進展速度を加速すること、などの本発明者の得た知見に基づいて、低合金鋼の鋼成分を制御することにより、局部腐食発生後の該腐食部における進展速度を遅くしたところにある。

## 【0015】

本発明は、主に上記知見に基づいてなされたもので、その要旨とするところは、以下の通りである。

- (1) 質量%で、C:0.001~0.2%、Si:0.01~2.5%、Mn:0.1~2%、P:0.03%以下、S:0.02%以下、Cu:0.1~1%、Mo:0.01~0.1%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。
- (2) Cuの含有量が、0.1~0.5質量%であることを特徴とする前記(1)に記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。
- (3) Moの含有量が、0.03~0.07質量%であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。
- (4) Pの含有量が、0.015質量%以下であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。
- (5) Sの含有量が、0.01質量%以下であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。
- (6) Siの含有量が、0.2~0.8質量%であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。
- (7) 前記鋼が、質量%で、さらに、Ni:0.1~1%、Cr:1%以下、W:0.1~1%、Al:0.005~0.3%、の1種または2種以上を含有

有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

(8) 前記鋼が、質量%で、さらに、Sb:0.01～0.3%、Sn:0.01～0.3%、As:0.01～0.3%、Bi:0.01～0.3%、の1種または2種以上を含有することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

(9) 前記鋼が、質量%で、さらに、Nb:0.005～0.15%、V:0.005～0.15%、Ti:0.005～0.15%、の1種または2種以上を含有することを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

(10) 前記鋼が、質量%で、さらに、Ca:0.0002～0.01%、Mg:0.0002～0.01%、REM:0.0002～0.01%、の1種または2種以上を含有することを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

(11) 前記鋼が、質量%で、さらに、B:0.0002～0.0050%を含有することを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼。

(12) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食速度の遅い低合金鋼からなる原油油槽用鋼材。

(13) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食速度の遅い低合金鋼からなる原油油槽用パイプ。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明にかかわる成分元素とその添加量について説明する。以下に説明する成分添加量の%の単位は、質量%である。

#### 【0017】

なお、一般溶接構造用鋼と比較して、局部腐食の進展速度の平均値が20%以下に抑制された場合、「局部腐食の進展抑制に効果がある」とし、20%超～50%以下に抑制する場合、「局部腐食の進展抑制にやや効果がある」とした。

## 【0018】

Cは、0.001%未満に脱C化することは工業的には経済性を著しく阻害するので、0.001%以上添加するが、強度を確保するためには0.002%以上の添加が好ましく、0.2%を超えると局部腐食進展速度が増大するので、0.001~0.2%を限定範囲とした。なお、溶接構造用途には、0.03超~0.15%、冷間加工用途には0.002~0.03%が好ましい。

## 【0019】

Siは、脱酸のために0.01%以上添加する。過度の添加は、熱延鋼板の場合、熱延スケールの固着（デスケール性の低下）を招き、いわゆる唐草模様やあばたと呼ばれるスケール疵が急激に増えるため、2.5%を上限とした。Siは、局部腐食進展速度の抑制に多少の効果がある元素であり、該効果を出現させるには、0.2~0.8%の添加が好ましい。特に、溶接構造用鋼としての溶接性や靱性および製造性を考慮する場合は、0.1~0.55%が好ましく、さらに熱間圧延鋼板の製造時に生成するスケール疵の生成率を考慮すると、0.2~0.35%が最も好ましい。

## 【0020】

Mnは鋼の強度調整のため0.1%以上添加するが、その上限は2%で十分であり、2%超の添加によるさらなる効果の改善は見られないため、0.1~2%を限定範囲とした。また、Mnは局部腐食進展速度に対して影響を与えない元素であるので、溶接構造用鋼用途の場合、必要な機械的特性に応じたC-Mnバランスで添加すればよい。

## 【0021】

Pは不純物元素であり、過剰の添加により局部腐食進展速度を加速する元素であるため、0.03%以下に限定した。特に、0.015%以下が好ましい範囲である。

## 【0022】

Sは不純物元素であり、過剰の添加により局部腐食進展速度を加速する元素であるため、0.02%を上限とするが、S量は少ないほど好ましく、0.01%以下が特に好ましい。

## 【0023】

CuおよびMoの複合添加は、局部腐食進展速度の著しい低下に寄与する。Cuは、局部腐食進展速度の優れた抑制効果を確保するためには0.1%以上の添加が必須であり、1%を超えて添加しても耐食性はほぼ飽和し、強度の過度の上昇および製造性の低下を招くため、0.1~1%を限定範囲とした。耐食性および製造性のバランスの面から、0.1~0.5%の添加がより好ましい。

## 【0024】

Moは、0.01%以上添加すると、局部腐食の進展速度を著しく抑制し、0.1%を超えて添加すると、局部腐食の周囲で起こるカソード反応を加速させて局部腐食進展速度を増大させるので、0.1%以下とした。局部腐食進展抑制に最適な添加範囲である0.03~0.07%が最も好ましい。

## 【0025】

Ni、W、Cr、Alは、主としてハロゲン化物イオンを含む環境中での耐全面腐食性（平均的な板厚減少速度の抑制効果）を向上させるのに有効な元素で、必要に応じて添加する。

## 【0026】

Niは、0.1%以上添加すると、耐局部腐食性を一層向上するとともに、耐全面腐食性を向上する元素であるが、1%を超えて添加してもその効果は飽和するので、0.1~1%を限定範囲とした。

## 【0027】

Wは、Cuを含有する鋼において、0.1%以上添加すると、耐局部腐食性を一層向上するとともに、耐全面腐食性を向上する元素であるが、1%を超えて添加してもその効果は飽和するので、0.1~1%を限定範囲とした。

## 【0028】

Crは、耐全面腐食性を向上させるために必要に応じて0.1%以上添加するが、1%を超えて添加すると、局部腐食進展速度が増大するので、1%を上限とした。なお、Crは局部腐食進展速度を最も加速する元素であるため、局部腐食進展速度を抑制する面からはその量は少ないほど良く、0.01%以下が好ましく、無添加が最も好ましい。

## 【0029】

A1は、脱酸および耐全面腐食性を向上させるために必要に応じて0.005%以上添加するが、0.3%を超えて添加すると局部腐食進展速度をやや加速し、かつ、熱間加工性を損なうため、その範囲を0.005~0.3%とした。

## 【0030】

Sb、Sn、As、Biはそれぞれ0.01%以上添加すると局部腐食進展速度をさらに低下させる効果があるので必要に応じて添加するが、0.3%を超えて添加してもその効果は飽和するので、0.01~0.3%に限定した。

## 【0031】

Nb、V、Tiは、炭窒化物を微細化することで鋼の溶接性や強度、靱性を向上させるため、それぞれ必要に応じて0.005%以上添加するが、0.15%を超えて添加してもその効果は飽和するので、その範囲を0.005~0.15%とした。前記限定範囲において、局部腐食進展速度をやや抑制する効果が認められる。

## 【0032】

Ca、Mg、REMは、MnSなどの硫化物の形態を制御し、鋼の清浄性を向上し、局部腐食進展速度をやや抑制する作用があるため、それぞれ0.0002%以上を必要に応じて添加するが、0.01%を超えて添加しても効果は飽和するので、それらの範囲を0.0002~0.01%とした。

## 【0033】

Bは、機械的性質の調整のために必要に応じて0.0002%以上添加する元素で、0.0050%を超えて添加してもその効果は飽和するので、0.0002~0.0050%に限定した。

## 【0034】

次に、本発明にかかる低合金鋼の好ましい製造方法について述べる。連続鋳造または分解圧延後の再加熱温度は1000℃以上が好ましく、1300℃を超えて再加熱すると、結晶粒の粗大化、脱炭および酸化スケールの増大が著しくなるので、その範囲を1000~1300℃とするのがよい。熱延の仕上げ温度は、混粒化を避けるために740℃以上がよく、一方、1000℃を超えると粗粒と

なるため、740℃～1000℃が好ましい。その後、ミクロ組織をフェライト主体とするために空冷するが、いわゆる薄板の熱延では冷却速度が速くなりすぎる懸念があるため、600～750℃で巻取り後空冷または炉冷する。また、冷間圧延鋼板を製造する場合、熱延空冷後は、30～90%の圧延率で冷間圧延を実施後、700～900℃で連続焼鈍または箱焼鈍することが好ましい。

## 【0035】

本発明による低合金鋼は、例えば鋼塊として製造した後に、熱延、鍛造、冷延、伸線によって鋼板や棒線、型钢、矢板などの任意の形状とし、それをプレス等で所定の形状に成形し、さらに加工・溶接しても良く、例えば、鋼板を電綫鋼管等とするためにまず鋼管の形状にした後、2次加工および溶接等を行っても良い。なお、本発明による低合金鋼の製造工程は、ここで記載のものに留まるものではなく、コストや既存製造設備の制約等を考慮した最適な製品製造工程を選択することが可能である。

## 【0036】

さらに、適当な組成の合金の表面に、本発明鋼をメッキ法やクラッド法等の方法で付着させ、熱処理などの適切な処理によって元素を拡散させることにより、請求範囲に記載の化学組成の表面を有する鋼材としても良い。

## 【0037】

また、本発明による低合金鋼の使用に際して、表面処理、塗装、電気防食の併用、腐食抑制剤の投入などの防食方法を使用することは、本願発明の範囲を逸脱するものではなく、かつ、これらの防食方法の妨げとなるものでもない。

## 【0038】

次に、濃厚ハロゲン溶液環境中で局部腐食の進展速度が遅い本発明による低合金鋼の用途について述べる。油田やガス田の生産施設では、油やガスとともに濃厚ハロゲン溶液が産出するため、本発明の課題の腐食が生じるが、前記生産施設において、本発明の低合金鋼は好適に用いることができる。前記生産設備とは、より詳しくは、油田やガス田の一次または二次採取の抗井、セパレータ、原油処理施設、排水処理施設の油槽および輸送管である。また、採掘された油やガスを輸送するラインパイプ、原油タンカー油槽、地上原油タンク、原油用貨車、タン

クローリーなども本発明の低合金鋼の用途である。また、吸収式冷凍機の冷媒であるLiBrなどの濃厚塩溶液の貯蔵および輸送用の鋼材としても好適である。

【0039】

【実施例】

表1、表2（表1のつづき）に示す化学組成の鋼を1.0 kg真空アーク溶解炉で溶製、1150℃に再加熱後、仕上げ温度800℃～900℃の範囲で板厚9 mmに熱間圧延後、空冷した。該熱間圧延材から、幅40 mm×長さ40 mm×厚さ4 mmの腐食試験片を採取した。腐食試験片全面を機械研削後、裏面と四週部を塗料で被覆した。

【0040】

【表1】

表1 供試材の化学成分

品名	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	その他の元素			10%Ni-G1, 中 濃度溶 (比例1 =100)	15%Ni-G1 中 濃度溶 (比例1 =100)	濃度中 水 濃度溶 (比例1 =100)
								Ni	Gr	その他			
比例例1	0.150	0.25	0.55	0.012	0.010	0.02	0	-	-	-	100.0	100.0	100.0
比例例2	0.080	0.61	1.22	0.012	0.002	0.45	0.210	0.45	-	Nb:0.027	55.0	54.0	51.0
比例例3	0.080	0.60	1.20	0.012	0.008	0.35	0.150	-	0.95	-	39.0	42.0	41.0
比例例4	0.080	0.88	1.20	0.010	0.012	0.02	0	0.25	-	-	65.0	67.0	69.0
比例例5	0.090	0.25	0.95	0.011	0.008	0.35	0.250	-	-	-	54.0	56.0	57.0
比例例6	0.150	0.21	1.20	0.011	0.008	0.30	0.005	-	-	-	59.0	55.0	55.0
比例例7	0.150	0.21	1.20	0.011	0.008	0.30	0.120	-	-	-	51.0	44.0	47.0
比例例8	0.150	0.21	1.20	0.011	0.008	0.30	0.200	-	-	-	75.0	71.0	68.0
比例例9	0.150	0.21	1.20	0.040	0.008	0.35	0.057	-	-	-	38.0	48.0	39.0
比例例10	0.150	0.21	1.20	0.011	0.030	0.35	0.044	-	-	-	39.0	39.0	38.0
比例例11	0.145	0.25	1.20	0.015	0.005	0.50	0.005	-	-	-	65.0	69.0	67.0
比例例12	0.145	0.25	1.20	0.015	0.005	0.50	0.007	-	-	-	44.0	58.0	41.0
本発明例1	0.150	0.25	1.20	0.030	0.015	0.10	0.01	-	-	-	12.0	10.6	9.1
本発明例2	0.130	0.25	1.20	0.015	0.005	0.50	0.10	-	-	-	11.0	9.3	8.3
本発明例3	0.080	0.25	1.20	0.015	0.009	0.30	0.02	-	-	-	9.0	7.5	7.0
本発明例4	0.080	0.35	1.10	0.005	0.020	0.99	0.04	-	-	-	5.9	5.9	4.1
本発明例5	0.150	0.25	1.20	0.015	0.015	0.10	0.08	-	-	-	8.1	5.4	4.9
本発明例6	0.130	0.25	1.20	0.015	0.005	0.50	0.03	-	-	-	8.8	8.4	7.0
本発明例7	0.150	0.25	1.20	0.015	0.015	0.10	0.09	-	-	-	12.0	11.7	11.0
本発明例8	0.130	0.25	1.20	0.015	0.005	0.50	0.08	-	-	-	11.0	10.3	10.0
本発明例9	0.080	0.20	1.20	0.015	0.009	0.30	0.06	-	-	-	4.9	3.2	3.0
本発明例10	0.030	0.25	0.95	0.005	0.005	0.30	0.03	-	-	-	4.9	3.5	3.1
本発明例11	0.100	0.25	0.50	0.005	0.009	0.28	0.07	-	-	-	5.0	3.5	3.2
本発明例12	0.080	0.45	1.15	0.015	0.009	0.30	0.05	-	-	-	4.9	3.3	3.3
本発明例13	0.080	0.80	0.80	0.015	0.009	0.30	0.05	-	-	-	4.8	3.6	3.5
本発明例14	0.060	0.35	1.10	0.005	0.010	0.31	0.08	-	-	-	8.2	7.5	7.1
本発明例15	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.05	0.19	-	Nb:0.009	5.5	5.2	3.2
本発明例16	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.05	0.19	-	Cr:0.25	5.1	4.9	4.3
本発明例17	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.05	0.19	-	Al:0.11	5.9	5.8	4.9
本発明例18	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.05	0.05	-	Sb:0.09	5.3	4.0	3.3
本発明例19	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.05	0.19	-	Sn:0.03	4.9	4.6	2.7
本発明例20	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.05	0.19	-	Ti:0.01	5.4	3.6	3.0
本発明例21	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.05	-	-	Fe:0.0015	5.6	5.5	4.0
本発明例22	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.04	-	-	Ca:0.0012	5.4	4.2	3.4
本発明例23	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.07	0.19	-	REB:0.0005	7.8	7.4	7.3
本発明例24	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.02	0.19	-	B:0.0015	9.9	5.5	6.6
本発明例25	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.10	-	0.51	V:0.009	12.0	10.2	8.9
本発明例26	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.01	0.16	0.75	V:0.009	11.9	10.0	8.5
本発明例27	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.05	0.21	0.85	V:0.009	5.1	4.1	3.5
本発明例28	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.04	0.55	-	-	5.9	5.1	4.5
本発明例29	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.07	0.99	-	-	7.1	5.2	5.2
本発明例30	0.150	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.08	0.18	-	-	6.4	5.7	5.2

【0041】

【表2】

表1 供試材の化学成分(つづき)

[例]	C	Si	Mn	P	S	Cu	Zn	その他の元素			100gG1 <sub>2</sub> 中 Zn濃度 (比係例1 =100)	150gG1 <sub>2</sub> 中 Zn濃度 (比係例1 =100)	原油中 地水 Zn濃度 (比係例1 =100)
								Ni	Cr	その他			
本発明例31	0.140	0.21	1.10	0.029	0.019	0.31	0.010	0.02	0.02		5.5	4.9	4.9
本発明例32	0.120	0.21	1.10	0.029	0.019	0.31	0.050	0.15	0.02		4.6	4.4	4.3
本発明例33	0.090	0.21	0.95	0.029	0.019	0.31	0.050	0.15	0.30		6.5	5.8	6.4
本発明例34	0.130	0.20	1.09	0.015	0.015	0.35	0.049	0.02	0.02	Sb:0.09	6.0	5.2	5.2
本発明例35	0.120	0.20	1.09	0.015	0.015	0.35	0.030	0.15	0.02	Sn:0.03	6.1	5.4	4.7
本発明例36	0.120	0.20	1.09	0.015	0.015	0.35	0.049	0.15	0.02		4.2	5.4	5.3
本発明例37	0.110	0.20	1.09	0.015	0.015	0.35	0.070	0.15	0.02	Co:0.05	4.4	4.8	5.8
本発明例38	0.110	0.20	1.09	0.015	0.015	0.35	0.095	0.15	0.02	Nb:0.009, Ti:0.011	6.6	4.5	6.7
本発明例39	0.120	0.20	1.09	0.015	0.015	0.35	0.049	0.15	0.02	Nb:0.009, Ti:0.011	6.0	6.2	6.6
本発明例40	0.110	0.20	1.09	0.015	0.015	0.35	0.070	0.15	0.02	Nb:0.009, Ti:0.011	4.2	6.1	5.9
本発明例41	0.120	0.20	1.05	0.015	0.015	0.35	0.085	0.15	0.02	U:0.15	4.2	4.5	6.1
本発明例42	0.140	0.25	0.95	0.010	0.005	0.32	0.050	0.15	0.02	Nb:0.009, Ti:0.011	5.3	5.7	4.2
本発明例43	0.030	0.25	0.45	0.010	0.005	0.32	0.050	0.15	0.02	Nb:0.009, Ti:0.011	6.1	6.9	5.2
本発明例44	0.030	0.25	0.45	0.010	0.005	0.32	0.050	0.14	0.98	Nb:0.009, Ti:0.011	5.2	6.5	5.1
本発明例45	0.030	0.25	0.95	0.005	0.005	0.32	0.050	0.29	0.02	Sb:0.11	6.3	4.3	5.7
本発明例46	0.140	0.25	0.95	0.010	0.005	0.32	0.050	0.19	0.02	Sn:0.03	4.1	4.7	6.1
本発明例47	0.140	0.25	0.95	0.010	0.005	0.32	0.050	0.19	0.02	Sb:0.08 Sn:0.05	5.4	6.9	5.6
本発明例48	0.120	0.25	1.10	0.010	0.005	0.32	0.050	0.02	0.02	Hg:0.0015	4.7	8.1	4.4
本発明例49	0.110	0.25	1.20	0.010	0.005	0.32	0.040	0.02	0.02	Ca:0.0012	7.0	5.9	5.2
本発明例50	0.110	0.25	1.10	0.010	0.005	0.32	0.070	0.19	0.02	REH:0.0005	7.1	6.4	5.8
本発明例51	0.140	0.25	1.00	0.010	0.005	0.32	0.020	0.19	0.02	B:0.0015	6.8	6.4	5.5
本発明例52	0.050	0.25	0.90	0.010	0.005	0.32	0.095	0.02	0.51	V:0.009	8.9	7.8	6.9
本発明例53	0.030	0.25	0.40	0.010	0.005	0.88	0.012	0.45	0.75	Nb:0.009, Ti:0.011	9.7	9.5	9.7
本発明例54	0.030	0.25	0.40	0.010	0.005	0.49	0.050	0.21	0.95	Nb:0.009, Ti:0.011	11.9	10.9	11.5
本発明例55	0.080	0.25	1.10	0.010	0.005	0.49	0.040	0.55	0.02	Nb:0.009, Ti:0.011	4.9	5.5	4.5
本発明例56	0.080	0.20	1.00	0.010	0.005	0.32	0.070	0.98	0.02	Nb:0.009, Ti:0.011	6.1	6.8	6.6
本発明例57	0.110	0.25	1.20	0.010	0.005	0.49	0.04	0.49	0.02	Co:0.05	5.7	5.7	6.7

下線数字：本発明の範囲外

【0042】

図3に、濃厚ハロゲン溶液中局部腐食進展速度の評価浸漬試験の模式図を示す。試験片4を試験セル1の底に水平におき、試験片4の上面中央にガラス球3を静置した。ガラス球3と試験面との間にすきま部が形成され、かつガラス球が静置するよう、試験片中央に窪みを機械加工でつけられている。窪みはガラス球の曲率に合わせ、窪みの直径を3mmとした。

## 【0043】

10質量%塩化マグネシウム溶液（特級試薬で調整）、15質量%食塩水、中東原油産出時に原油と同時に産出され、原油タンカー底に分離・滞留した岩塩水（塩分濃度：25質量%食塩水相当）、の3種類について試験した。

## 【0044】

試験溶液を40℃に保ち、該溶液中に試験片を浸漬した。試験中は、溶液中に、空気を常時吹き込んだ。1ヶ月後および2ヶ月後に取り出すと、ガラスビーズと接触していた窪みからいずれの試験片も局部腐食が進展していることを確認した。図4に、腐食試験における局部腐食の模式図を示す。試験後に、腐食生成物およびシール用の塗膜を除去し、最大局部腐食深さ7をポイントマイクロメーターで求めた。1ヵ月後および2ヶ月後の局部腐食の最大深さから、進展速度を求めた。表1に、比較鋼1（溶接構造用普通鋼（SM400））の局部腐食進展速度を100とした場合の、各試験材の局部腐食の進展速度を示す。

## 【0045】

本発明例1～60の局部腐食の進展速度は、普通鋼（比較例1、比較例9、比較例10）の3～32%であり、耐海水鋼（比較例2、比較例3）の5～31%、耐候性鋼（比較例4、比較例5）の4～22%と、遅いことがわかる。

## 【0046】

比較例1は、溶接構造用普通鋼（SM400）で、CuおよびMoが本発明の下限未満である。本発明例1～60の進展速度は、比較例1の3～12%である。

## 【0047】

比較例2は、Cu-Ni-Mo系の耐海水低合金鋼で、Moが0.21%と本発明の上限を超えている。本発明例1～60の進展速度は、比較例2の5～23%である。

## 【0048】

比較例3は、Cu-Cr-Mo系の耐海水低合金鋼で、Moが0.15%と本発明の上限を超えている。本発明例1～60の進展速度は、比較例3の7～31%である。

【0049】

比較例4は、Ni-Mo系の海浜耐候性鋼で、CuおよびMoが本発明の下限未満である。本発明例1~60の進展速度は、比較例4の4~18%である。

【0050】

比較例5は、Ni-Cu-Mo系の海浜耐候性鋼で、Moが本発明の上限を超えている。本発明例1~60の進展速度は、比較例5の5~22%である。

【0051】

比較例6は、Moが本発明の下限に満たない。本発明例1~60の進展速度は、比較例6の5~21%である。

【0052】

比較例7は、Moが本発明の上限を超えている。本発明例1~60の進展速度は、比較例7の6~27%である。

【0053】

比較例8は、Moが本発明の上限を超えている。本発明例1~60の進展速度は、比較例8の4~17%である。

【0054】

比較例9は、Pが本発明の上限を超えている。本発明例1~60の進展速度は、比較例9の7~32%である。

【0055】

比較例10は、Sが本発明の上限を超えている。本発明例1~60の進展速度は、比較例10の7~31%である。

【0056】

比較例11は、Moが本発明の下限に満たない。本発明例1~60の進展速度は、比較例11の4~18%である。

【0057】

比較例12は、Moが本発明の下限に満たない。本発明例1~60の進展速度は、比較例12の6~28%である。

【0058】

【発明の効果】

本発明により、局部腐食進展速度の低い低合金鋼を提供することが可能になり、鋼構造物、鋼製容器、船舶の長期の信頼性向上、安全性向上、経済性の向上等に寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

Fe-Cu-Mo 鋼の局部腐食進展速度と Mo 含有量との関係図である。

【図 2】

Fe-Cu-Mo 鋼の局部腐食進展速度と Cu 含有量との関係図である。

【図 3】

腐食試験の模式図である。

【図 4】

腐食試験における局部腐食の模式図を示す。

【符号の説明】

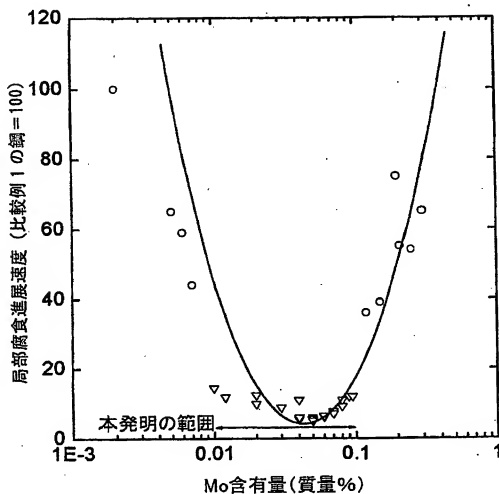
- 1 … 試験セル
- 2 … 試験溶液
- 3 … ガラス球
- 4 … 窪みつき平板試験片
- 5 … 空気吹き込み口
- 6 … 恒温水槽
- 7 … 局部腐食深さ

【書類名】

図面

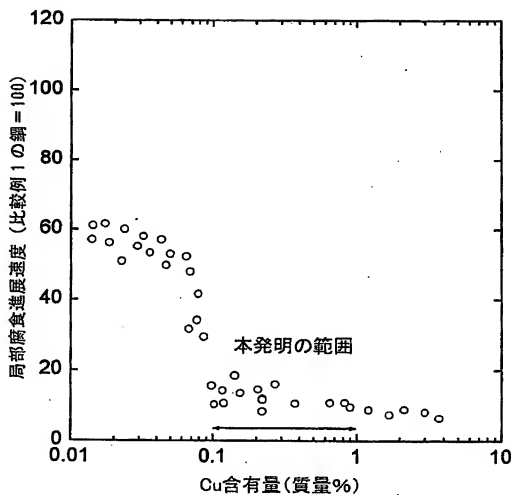
【図1】

図 1



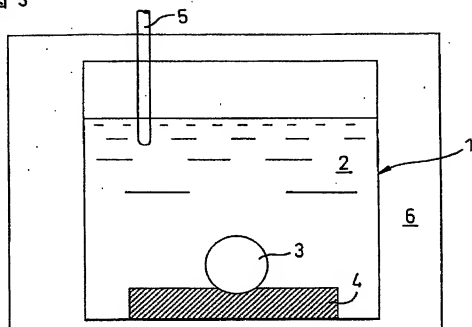
【図2】

図 2



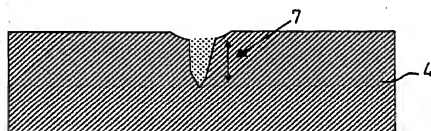
【図3】

図 3



【図4】

図 4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼、原油油槽用鋼材、および、原油輸送用パイプを提供する。

【解決手段】 質量%で、C:0.001~0.2%、Si:0.01~2.5%、Mn:0.1~2%、P:0.03%以下、S:0.02%以下、Cu:0.1~1%、Mo:0.01~0.1%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる濃厚ハロゲン溶液中における局部腐食進展速度の遅い低合金鋼とこの低合金鋼からなる原油油槽用鋼材および原油輸送用パイプ。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名

新日本製鐵株式会社